

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168230

(43) 公開日 平成10年(1998)6月23日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 L 1/00
A 6 1 F 13/46
13/15
B 3 2 B 5/16
27/00

識別記号

F I
C 0 8 L 1/00
B 3 2 B 5/16
27/00
A 4 1 B 13/02
A 6 1 F 13/18
3 0 7 B

審査請求 有 汎求項の数21 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-333520

(22) 出願日 平成8年(1996)12月13日

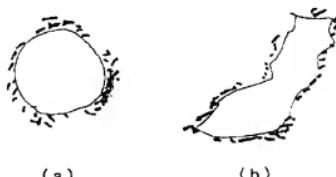
(71) 出願人 592034744
株式会社日本吸収体技術研究所
東京都中央区日本橋浜町2丁目26番5号
(72) 発明者 鈴木 康
神奈川県鎌倉市植木19-2 アルス鎌倉4
-301
(72) 発明者 松本 良一
東京都国立市北3丁目39-22
(74) 代理人 弁理士 山下 篤平

(54) 【発明の名称】 複合体組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水潤滑性もしくは吸水性を有する固形状体は、とくに湿润条件では取扱い性が悪い。またパルプと、いわゆる高分子吸収体(SAP)との組合せからなる吸収体においては、SAPの比率が高くなるほど、水の吸収の際に、SAPの特性に基づくゲルブロッキング現象が起り、吸水能力が十分に発揮されず、さらに素材のコスト、および設備投資額等の面でも問題が多い。

【解決手段】 セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するミクロフィブリルにより、水潤滑性固形状体または高分子吸収体を被覆し、もしくは互いに結合させて、複合体組成物およびこの複合体組成物を用いたシート状複合体を構成する。。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するミクロフィブリル、および水膨潤性固状体を主成分とし、前記水膨潤性固状体の表面の少なくとも一部が前記ミクロフィブリルにより被覆されていることを特徴とする複合体組成物。

【請求項2】 セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するミクロフィブリル、および水膨潤性固状体粒子を主成分とし、前記水膨潤性固状体粒子が相互に前記ミクロフィブリルにより結合されていることを特徴とする複合体組成物。

【請求項3】 前記水膨潤性固状体が高分子吸収体である請求項1または2に記載の複合体組成物。

【請求項4】 前記ミクロフィブリルが、木材パラペを磨碎および高度溶解して得られたものである請求項1～3のいずれか1項に記載の複合体組成物。

【請求項5】 前記ミクロフィブリルが、微生物の代謝によって得られたものである請求項1～3のいずれか1項に記載の複合体組成物。

【請求項6】 前記ミクロフィブリルが、ジアセチルセルロースをミクロフィブリル化することによって得られたものである請求項1～3のいずれか1項に記載の複合体組成物。

【請求項7】 前記高分子吸収体に対する前記ミクロフィブリルの割合が、重量比で0.5～2.0／100である請求項3～6のいずれか1項に記載の複合体組成物。

【請求項8】 セルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するミクロフィブリル、および高分子吸収体粒子を主成分とし、前記高分子吸収体粒子が相互に、前記ミクロフィブリルにより結合された構造を有している複合体組成物と、この複合体組成物を支持するシート状支持体とを備えていることを特徴とする高吸水性シート材料。

【請求項9】 前記シート状支持体上に前記複合体組成物が所定のパターンにしたがって部分的に接合されている請求項8に記載の高吸水性シート材料。

【請求項10】 前記シート状支持体が、見掛け比重0.2以下の多孔質不織布である請求項8または9に記載の高吸水性シート材料。

【請求項11】 前記シート状支持体が親水性の不織布である請求項8または9に記載の高吸水性シート材料。

【請求項12】 前記複合体組成物の少なくとも一部が、前記不織布にその厚さ方向の一部で接合し、これにより前記不織布のみの層と、前記複合体組成物と前記不織布とが総合して共存する層とが形成されている請求項10または11に記載の高吸水性シート材料。

【請求項13】 前記不織布と対向して、前記複合体組成物に接するように別のシート材料が接合されている請求項10～12のいずれか1項に記載の高吸水性シート材料。

【請求項14】 吸収体として、請求項3～13のいずれか1項に記載された高吸水性シート材料を備えている吸収体製品。

【請求項15】 水膨潤性固状体の膨潤を抑制し、かつセルローズあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するミクロフィブリルを水和分散できる、水相溶性のある有機溶媒と水との混合溶液からなる分散媒体中に、前記水膨潤性固状体および前記ミクロフィブリルを分散させ、得られた分散液から前記水膨潤性固状体および前記ミクロフィブリルを前記混合溶液から分離し、ついで脱溶媒したのち乾燥させることを特徴とする複合体組成物の製造方法。

【請求項16】 前記水膨潤性固状体が高分子吸収体である請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記有機溶媒が、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチングリコール、プロピレングリコール、ジオキサン、およびアセト酸からなる群から選択される請求項15または16に記載の方法。

【請求項18】 前記分散媒体の有機溶媒／水の比が、9.0／1.0～4.0／6.0の範囲である請求項17に記載の方法。

【請求項19】 前記分散媒体中における前記ミクロフィブリルの分散濃度が0.1～5重量%、前記高分子吸収体の分散濃度が5～50重量%である請求項16～18のいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】 前記分散液をシート状支持体上に塗布し、ついで脱溶媒したのち乾燥させ、これにより前記シート状支持体上に高分子吸収体とミクロフィブリルとの高吸水性複合体を形成させる請求項16～19のいずれか1項に記載の方法。

【請求項21】 前記シート状支持体が、親水性の多孔性不織布である請求項16～20のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水膨潤性を有する固状体、とくに粉末状からペレット状に至る種々のサイズおよび形態の粒子の保存性や取扱い性を向上させた、新たな形態の複合体組成物に関する。さらに本発明は、この複合体組成物からなる、あるいはこれを使用して構成された、従来の吸収体とはまったく形態を異にする新規な高吸水性複合体組成物、ならびにこの高吸水性複合体組成物を主とする吸収体とする高吸水性複合体に関する。この高吸水性複合体は、通常の高吸水性と同様に、幼児用および成人用オムツ、女性用生理用品、あるいはメディカル用の血液吸収シート等の吸収体製品に広く用いることができ、いわゆる高吸水性高分子を利用した、パルプレスの薄型複合体として有用である。また本発明は、このような複合体組成物を製造する方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】吸収体製品に用いられている水分や液体を吸収する吸収体主成分としては、従来よりラップ状木材パルプと、いわゆる高分子吸収体（以下「SAP」と略称する）との組合せから成り立っている。しかし近年、物流の効率化、小売店頭での棚効率の向上のため、さらには省資源化のために、従来の比較的高張る吸収体製品に対して、薄物化、コンパクト化への社会的要請が大となっている。

【0003】コンパクト化、薄物化の手段としては、SAPとパルプの組合せにおいては、パルプに対して2~10倍ほど高い吸水能力を持つSAPの比率を上げ、パルプの比率を下げれば、薄く、コンパクトになり、究極的にはSAP100%の構造をとれば、最大限に薄層、コンパクト化を追求できるはずである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが一方、SAPの比率が高くなるほど、水の吸収の際に、SAPの特性に基づいていわゆる「ゲルブロッキング現象」が起き、吸収体製品が計算通りの効率では機能しなくなるため、現状ではSAP/パルプ=1/1前後の構成が限界とされおり、SAP/パルプ=3以上、あるいは、さらにSAP比率を上げてSAP100%に近いパルプレスの構造をとることは、極めて難しい技術課題となっている。ここで、「パルプレス」という用語は、この分野で一般的に適用されている概念にしたがって、SAPに対するパルプの比が1前後よりも小さいものを能称するものとして使用される。

【0005】勿論、パルプレス構造に関しては、従来から種々の挑戦がなされている。たとえば、直接紡糸やアクリル酸系繊維の部分加水分解等により、繊維状、ウエーブ状のSAPシートをつくる方法、あるいはアクリル等のモノマーをウエーブに含浸させて、それを紫外線あるいはエレクトロニンビーム等で重合させて、ウエーブ状の吸水性ポリマーをつくる、あるいはセラロース等の不織布をカルボキシメチル化したのち更に部分架橋してシート状の吸水性ポリマーをつくる、等の様々な試みがなされている。

【0006】しかし、素材のコストの問題、および多大な設備投資額等により、工業的、経済的に成功した例は報告されていない。

【0007】

【課題を解決するための手段】このようなSAPを主成分として、その2次構造化を果たすためには、第一には水分に安定であるとともに、SAPの吸収性を阻害しないような結合剤の存在が必要であり、第二には物理的サポートや、散粒の媒体になるような基材の存在が必要であり、第三にはその基材上に結合剤とSAPをどのように分布させるかが重要となる。

【0008】本発明者は、これらの結合剤、基材、そし

てその分布状態の最適化を試み、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】本発明によればセルロースあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するミクロフィブリル、および水溶潤性固状体を主成分とし、前記水溶潤性固状体が相互に、前記ミクロフィブリルの結合構造による結合および水素結合により拘束された構造を有していることを特徴とする複合体組成物が提供される。

【0010】この複合体組成物は、単純で種々の形態、たとえば粉末状、粒子状、ペレット状、シート状もしくは任意の形状の三次元構造物等の形態に成形することができるが、不織布のような任意のシート状支持体をベースとしてその上にシート状に成形することもできる。

【0011】本発明は、さらに上記の複合体組成物を製造する方法を提供する。この方法は、水溶潤性固状体の膨潤を抑制し、かつセルロースあるいはセルローズ誘導体から得られる水和性を有するミクロフィブリルを水和分散できる、水相溶性のある有機溶媒と水との混合溶液からなる分散媒体中に、前記水溶潤性固状体および前記ミクロフィブリルを分散させ、得られた分散液から前記水溶潤性固状体および前記ミクロフィブリルを前記混合溶液から分離し、ついで脱溶媒したのち乾燥させることからなる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の複合体組成物は、基本的には、水溶潤性を有する固状体と、これを被覆するミクロフィブリルとの複合体である。水溶潤性を有する固状体としては、種々の多糖類、凝集剤、あるいは高分子吸収体（SAP）等がある。中でもSAPは、そのきわめて大きい吸水性から、取扱いや保存の容易さでないが、本発明にしたがってミクロフィブリルで被覆することにより、このような問題が解消される。またSAP粒子を相互にミクロフィブリルで結合した構造は、ミクロフィブリルが各SAP粒子を所定の位置に拘束するとともに、その周間に適当な空間を確保するため、きわめて厚さの薄いシート状の吸収体を構成する。

【0013】以下に、水溶潤性固状体としてSAPを例にとって本発明の複合体組成物を説明する。

【0014】SAPと略称される高分子吸収体は、一般にはカルギキンメチルセルローズ、ポリアクリル酸及びその塩類、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド等の水溶潤性ポリマーを部分架橋したもの、あるいはイソブチレンとマレイン酸との共重合体等である。また生物分解性のあるポリアズラジン酸のアミノ酸架橋物、あるいはl-caligenes Latosusからの培養生成物である微生物起源高吸水性ポリマー等も含まれる。SAP製品としては、粒子状、顆粒状、フィルム状、そして不織布状のさまざまな形態を持ったものが開発されているが、これらは全て本発明で使用可能である。

り、中でも本発明で望ましいものは、分散媒体中に均一に分散可能な粒状、顆粒状、フレーク状、ペレット状のもので、ここではこれらを総称して粒子状と称することにする。

【0015】また本発明において、SAP粒子を所定の位置に拘束するネットワーク構造は、いわゆるミクロフィブリルによって構成される。このミクロフィブリルは、一般的には平均直径が2.0μm～0.1μm、平均で0.1もしくはそれ以下の極めて細い纖維状物で、SAPが水を吸収したときにその膨潤によって直ちに構造が崩壊するのを防止することができる耐水性をもち、しかも水の浸透性、SAPの膨潤性を阻害しないような性質を持つ。ここで特記すべきことは、ミクロフィブリルは、ソルベーション（束缚水）として水と結合する、極めて強固な水和性を有するということで、この水和性により、含水媒体中に分散されたると水和して、大きな粘性を示し、安定に分散状態を保持する性質を示す。なお、本発明において、「ミクロフィブリル」という用語は、強い水和性を示す纖維状物を総称するものとして使用され、場合によっては平均直径が2.0μmを超えるものも使用可能であり、また、いわゆるフィブリルとミクロフィブリルとの混合体であってもよい。

【0016】図1は、分散液中のミクロフィブリル（S-MFC）の濃度と、その粘度との関係を示す一例である。図1から、低濃度でも高い粘度特性をもっていることがわかる。またこのミクロフィブリルの分散液は構造粘性を示し、シェアをかけることによって流動配向を示し、粘度が下がるが、シェアを下げるとともに復元する。従って、このミクロフィブリルの分散媒体中に粒子状SAPを添加分散すると、低シェアの分散状態では、ミクロフィブリルのネットワーク構造の中にSAP粒子が安定に取り込まれて、高濃度のSAPを安定に分散することができる。またポンプ等で搬送する場合には、粘度が下がって輸送しやすくなり、シート成形後、分散媒体が除去され乾燥状態に至ると、ミクロフィブリル相互が自己接合してラスター状になってSAP粒子を安定に結合、固定することができる。

【0017】したがって、このミクロフィブリルの分散媒体中にSAPを分散すると、高濃度のSAPを安定に分散することができ、分散媒体が除去される過程では、強固に自己接合してラスター状になってネットワーク構造を形成し、SAP粒子を包み込んで機械的に包囲すると同時に、ミクロフィブリル相互がイオン的な水素結合効果により結合し、SAP粒子を確実に保持する。

【0018】ミクロフィブリルは、セルローズあるいはセルローズ誘導体をミクロフィブリル化処理することにより得られる。たとえば木材パルプを崩壊および高度溶解することにより、図2に示すような過程を経て得られる。このミクロフィブリルは、MFC（ミクロフィブリルレイティッドセルローズ）と呼ばれ、よりミクロフィブリ

ル化の進んだものは、S-MFC（スーパーミクロフィブリレイティッドセルローズ）と呼ばれる。

【0019】あるいはミクロフィブリルは、微生物の代謝によって得ることもできる。一般的には、Acetobacter xylinum等の、いわゆる酢酸菌を適当な炭素源を含む培地で振拌培養して粗ミクロフィブリルを生成させ、ついで精製することにより得られる。このミクロフィブリルは、BC（バクテリアルセルローズ）と呼ばれる。

【0020】また勃発性を有するセルロースの前アントニニア溶液、アミンオキサイド溶液、セルローズザンデーター水溶液、あるいはジアセチルセルローズのアセトン溶液等を剪断応力下で凝固させて得られる、いわゆるフィブリル状物をさらに溶解して得られるミクロフィブリル状の素材もまた使用することが可能である。

【0021】これらのミクロフィブリルの詳細について、特公昭48-6641号公報、特公昭50-38720号公報等に記載され、また商品名「セルクリーム」（旭化成（株）製）、商品名「セリッシュ」（ダイセル化学工業（株）製）等として市販されているが、²⁰これらは本発明に適するものは、S-MFCおよびBCである。

【0022】つぎに、前述のようなミクロフィブリルおよびSAPからなる高吸水性複合体組成物を製造する方法について説明する。

【0023】本発明においては、前述のような高吸水性複合体組成物の製造に当たり、ミクロフィブリルの分散媒体中のSAPの分散挙動および脱脂媒後のミクロフィブリルの挙動を巧みに利用している。すなわち本発明の高吸水性複合体組成物は、ミクロフィブリルが安定水分散する、水相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒からなる分散媒体中に、前記高分子吸収体および前記ミクロフィブリルを分散させ、得られた分散液から前記高分子吸収体および前記ミクロフィブリルを前記混合溶媒から分離し、ついで脱脂媒したのち乾燥させることによって得ることができる。この結果として、SAPが90%以上含有するような典型的ないわばプレスの高吸水性シート状複合体を得ることができる。

【0024】まず、ミクロフィブリルの分散液を調製するためには、比較的高濃度のミクロフィブリルの水分分散液を調製してこれを母液とする。この母液としては、高濃度になるほど製造装置はコンパクトになるが、一方、高粘度になるために取り扱いが難しくなるので、10%以下、好ましくは5%～1%の水分分散液が用いられる。このミクロフィブリルの母液を有機溶媒と水との混合溶媒に加えて、所定のミクロフィブリル濃度とそれに伴う粘度を持ったミクロフィブリル分散液を調製する。SAPの混合添加手段としては、上述のミクロフィブリル分散液の中に粒状SAPを分散させる方法が一般的である。

【0025】本発明に使用される有機溶媒は、水と相溶性のあるものでSAPをあまり膨潤させないのである。

は原則使用可能で、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソブロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、グリセリン、ネオベンチルグリコール、ベンタエリスリトール、ジメチルスルホキサイド等から選ばれる。

【0026】この有機溶媒と水とからなる混合溶媒にミクロフィブリルおよびSAPを分散させることにより、ミクロフィブリルのネットワーク構造が形成されてSAP粒子を組み込み、安定分散状態を確保し、その後に混合溶媒が除去されたときは、ミクロフィブリルの持つ物理的な結合構造と、ミクロフィブリル同士の安定な水素結合の形成により、3次元的な構造が形成されるものと推定される。

【0027】有機溶媒と水との混合比は、ミクロフィブリルのネットワーク構造化を可能にし、かつSAPの吸水をできるだけ抑制する範囲に設定される。有機溶媒としてメチルアルコール、エチルアルコールおよびアセトンを用いた場合について、各有機溶媒の濃度とSAPの吸水率との関係を測定した結果を図3のグラフに示す。図3から、エチルアルコールおよびアセトンの場合には、その濃度が50%以下になるとSAPの吸水率が急激に増加していることが分かる。メチルアルコールの場合には、60%以下になるとSAP中の吸水率が急上昇するので、有機溶媒が多い方が扱いやすい。一方、ミクロフィブリルを水和させて、安定分散させるためには、混合溶媒中の水の含有量が多い方が有利である。したがって有機溶媒/水の混合比は、9.0/1.0~4.0/6.0の範囲が適当である。なおこの比率は、使用される有機溶媒と、用いるSAPの性質により多少変化する。

【0028】この混合溶媒中にSAPとミクロフィブリルとの共存分散状態における、SAPとミクロフィブリルの各分散濃度と、SAPとミクロフィブリルの濃度比について詳しく述べる。SAPの濃度は、系の搬送方法によっても異なるが、取り扱いの容易さから、60%以下、好ましくは50%~5%の範囲から選択される。ミクロフィブリル濃度は、SAPの結合力と分散安定性に影響される。良好な分散安定性を保つためには、0.2%以上が必要であり、好ましくは0.3%~1.0%である。

【0029】このような濃度でミクロフィブリルを含有する混合溶媒は、前述のように良好な分散安定性を示し、長時間静置しても、相分離を起こし難い。実験の結果によれば、ミクロフィブリル濃度が高くなるにしたがって分散安定性が良好になり、0.3%では1時間経過するまで相分離は起こらず、0.5%では5時間後にも相分離は認められなかった。この良好な分散安定性は、塗布時の操作を容易にするばかりでなく、SAP粒子をミクロフィブリルが万遍なく包囲して安定に分散できることを実証するものであり、この形態が、本発明

の複合体組成物の優れた吸水性の基幹をなすものであると推測される。

【0030】SAPに対するミクロフィブリルの割合(MFC/SAP×100%)は、その値が大きくなると強度が上がるが、紙状になって困らなくてくるので、20%以下が望ましい。また0.3%以下では十分な結合力を得にくい。この結合力の評価は、表面強度の測定法に用いられるセロテープ法を援用して行うことができ、その結果からみるより好適な範囲は5%~0.5%である。

【0031】SAP、ミクロフィブリル共存分散系に対して、他の成分の添加の可否について説明する。本発明の主旨的は、如何にSAPを高濃度の状態で取り扱うかにある。ミクロフィブリルとSAPの結合効率を考えると、SAPとミクロフィブリルの2成分系で望ましいが、より系の粘度安定性をさらに高めるための増粘剤としてのCMC等の添加や、過乾燥による硬化を防ぐため可塑剤としてのパリエチレングリコールやグリセリンの添加も場合によっては必要になる。また上記分散系の中に木材パルプスラリーや合成纖維の分散スラリーを添加することも可能であるが、これらの添加品の分散の安定性を阻害し、ミクロフィブリルのSAP粒子の結合効率も低下させることになるので、必要最小限度に留めるべきである。

【0032】つぎに混合溶媒中にミクロフィブリルおよびSAPを分散させた分散液から複合体組成物を形成する方法について図面を参照して説明する。いわゆるスラリー状の上記分散液から複合体組成物を形成する方法としては、たとえば、図4の概念図に示すように、①スラリーから溶媒を分離して得られるブロック状物を乾燥後、粉砕して粒子状にすれば、SAPの粒子表面がミクロフィブリルで被覆された、図5(a)に示すような球状の、あるいは図5(b)に示すようなフレーク状の粒状体が得られ、②スラリーをたとえばネットで作った型に注いで固液分離したのち乾燥すれば、使いやすいベレット状、棒状、筒状、波板状等の3次元構造の形状転換複合体が得られ、また③連續的に薄膜を形成し、乾燥すればシート状複合体が得られる。このようにして得られた複合体組成物は、水分含有率によって可塑性を示すようになるため、シート状の複合体をたとえばエアライド法によって纖維類とともにマット状に成形し、これに湿分を与えてプレス、乾燥することにより、シート状に再成形すること也可能である。

【0033】以下、とくに汎用性の高い、分散液から直接シートに成形する方法について詳しく述べる。前述のようなミクロフィブリルのネットワーク構造は、その内部にSAPを安定かつ強固に保持した状態を保ちながら、極めて薄い層に成形することを可能にする。すなわち、ミクロフィブリルおよびSAPを分散媒体に分散させた分散液を、適当な平面上に流延し、ミクロフィブリ

ルおよびSAPのみからなるシート状の高吸水性複合体組成物を形成することができる。この形態の高吸水性複合体組成物層10を図6(a)に示す。図6(a)において、符号1-1はミクロフィブリル、1-2はSAP粒子をそれぞれ示す。なお実際には、70倍の顯微鏡写真からスケッチした図6(b)に示すように、各SAP粒子は、微細なミクロフィブリルによって完全に包み込まれているとともに、隣接するSAP粒子との間でミクロフィブリルで結合された、ミクロフィブリルのネットワーク構造に取り込まれている。

【0034】あるいは、分散液を適当なシート状支持体上に流延した場合には、分散液の乾燥後に、シート状支持体と複合体組成物層とからなる高吸水性複合シート材料が得られる。とくにシート状支持体として多孔質な不織布を使用した場合には、その多孔質度に応じて分散液の一部が不織布の纖維間の空間に入り込み、分散液の乾燥後に、図7(a)および顯微鏡写真からスケッチした図7(b)に示すように、不織布1-3と複合体組成物層10とが両者の接合面で絡み合った構造の複合シートとなる。この不織布の好ましくは多孔質度は、見掛比重で示すと0.2g/cm³以下、さらには軽くは0.01~0.1である。なお、この場合の不織布の構成素材としては、液の浸透性の問題から、コットン、レーヨン、木材パルプ等の親水性素材、あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成繊維を親水性化処理した素材を用いることが望ましい。特にミクロフィブリルがS-MFC、B-Cの場合には、物理的な交錯に加えて、水素結合性が極めて強いため、セルロース系の基材を用いると、乾燥時にはさらに強く安定結合する。また温潤時には極めて良好な浸透性も示す。支持体となる不織布の形状としては、多孔質なカード乾式、スパンボンド等の不織布類に加えて、表面起毛不織布、ボンディングの弱いカードエラスト、あるいは開閉トウなどのシート素材も使用可能である。

【0035】また図8に示すように、図7に示した構造において、不織布1-3と対向して、高吸水性複合体組成物層10に接するように別のシート材料1-4を接合することもできる。この別のシート材料1-4として、液体不透過性のシート材料を使用すれば、図8の複合シートは、単独で、トップシート、吸収体およびバックシートからなる吸収体製品の機能を持たせることもできる。

【0036】さらに図7の構成において、シート状支持体の全表面にわたって高吸水性複合体組成物層を設けることもできるが、所望のパターンで部分的に設けることもできる。たとえば図9に示すように、シート状支持体1-4の一方の表面のみに、所定の幅の帯状の形態で複数の複合体組成物層10を所定間隔で設け、隣接する複合体組成物層10の間で山折りと谷折りに折り疊んだ、断面ジグザグ状とすることができる。このような構成の複合シートは、平坦なものと比較して、単位面積当たりに

存在する複合体組成物層10の容積が大きくなるので、より大きい吸収能力を発揮する。あるいは図10に示すように、ジグザグ状の山を一方間に大きく倒した場合には、単位面積当たりに存在する複合体組成物層10の容積をさらに大きくることができる。また図11に示すように、平坦な中央部を抉んでその両側に、互いに反対方向に傾斜した山部を設けることもできる。

【0037】また、このようなジグザグ構造は、SAPが吸収体製品として使用される際に吸収による膨潤を容易に行わせるための、自由で充分なスペースを提供することにもなる。

【0038】図12は、本発明にしたがって構成された高吸水性複合シート材料の一例を示す部分斜視図である。この高吸水性複合シート材料は、弹性体からなるシート状支持体1-3の一方の表面に、所定の間隔で相互に平行に延びる帯状に、高吸水性複合体組成物層10を配置し、その上の波形の液体透過性不織布1-4を配置して、この不織布1-4の各谷部において、不織布1-4とシート状支持体1-3とを結合部2-3において結合した構造を有し、したがって各高吸水性複合体組成物層10は、シート状支持体1-3と不織布1-4との間に形成されたチャンネル1-6内に収容されている。

【0039】このような構成の高吸水性複合シート材料は、たとえば生理用ナプキンあるいはオムツのような吸収体製品において、高吸水性複合体組成物層10の長さ方向と直行する方向に大きい伸縮性をもち、かつ優れた吸水性をもつシート材料として有利に使用することができる。この場合、不織布1-4が身体に接する側として使用され、液体は、まず不織布1-4により吸収、拡散され、ついで高吸水性複合体組成物層10に吸収される。吸水量が増大するにしたがって高吸水性複合体組成物層10の体積が膨張するが、これはシート状支持体1-3と不織布1-4との間に形成されたチャンネル1-6内に位置しているので、自由な膨張が許容される。

【0040】図13は、本発明の高吸水性複合シート材料の応用例を示す。図13において、符号2-1で示す液体不透過性シートは、液体不透過性で、適度な柔軟性を有するもので、この液体不透過性シート2-1に、高吸水性複合シート材料2-2が重ね合わされている。そしてこの両者は、所定の間隔で配置された互いに平行に線状もしくは帯状に延びる多数の結合部2-3において相互に結合されている。結合部2-3は、液体不透過性シート2-1と高吸水性複合シート材料2-2との所定の幅で通常の手段、たとえばヒートシール、高周波接合等で熱融着することにより形成されている。

【0041】互いに隣接する2つの結合部2-3、2-3間ににおいて、高吸水性複合シート材料2-2の長さは、液体不透過性シート2-1の長さよりも長く、したがって各結合部2-3、2-3間では、高吸水性複合シート材料2-2の50たるみにより、液体不透過性シート2-1との間にチャン

ネル2-4が形成されている。

【0042】高吸水性複合シート材料2-2は、P. P.あるいはP. E.のようなポリオレフィン系のスパンボンドあるいは乾式不織布のようなシート状支持体1-3の一方の表面に、複合体組成物層1-0を支持させた、図7に示した構造のもので、この複合体組成物層1-0が液体不透性シート2-1と対面する側に置かれている。

【0043】このような構造を有するシート状製品は、多量の液体を吸収した状態でも、安定してシート状の形態を維持する自己保形性にきわめて優れている。

【0044】つぎに、本発明の複合体組成物を製造するのに適した装置について図面を参照して説明する。

【0045】図14において、符号3-1はイオン交換水を貯留するタンク、3-2はミクロフィブリル母液を貯留するタンク、3-3はアセトンを貯留するタンク、3-4はSAPを貯留するタンクをそれぞれ示す。タンク3-2から取出されたミクロフィブリル分散母液は、攪拌器を備えた混合器3-5に導入され、タンク3-1から取出された水で混合器3-5内で希釈されたのち、ポンプの作用で、つぎの攪拌器を備えた混合器3-6に導入される。この混合器3-6には、タンク3-3から取出されたアセトンが導入されており、この混合物が、ポンプの作用で、つぎの攪拌器を備えた混合器3-7に導入される。混合器3-7には、タンク3-4から粒状SAPが導入されており、ここでミクロフィブリル、有機溶媒、水およびSAPの混合分散液が形成される。

【0046】一方、不織布のような適当なシート状支持体1-3は、ロール3-8から巻き出されたのち、成形部4-0に導かれる。この成形部4-0は、ベルトコンベア4-1と、このベルトコンベアのベルト上に位置するノズル4-2を備え、このノズル4-2に、前記の混合器3-7から混合溶媒がポンプの作用で供給されるようになっている。シート状支持体1-3は、ベルトコンベア4-1に導かれて所定の速度で走行する間に、その表面上にノズル4-2からの混合分散液が塗布される。ノズル4-2としては、シート状支持体1-3上に設けられるべき複合体組成物層のパターンに応じて適当な形状のものが設けられる。

【0047】成形部4-0には、さらに1対のローラからなるロールプレス4-3が設けられており、混合溶媒が塗布されたシート状支持体1-3をプレスすることにより、混合溶媒に含有されている溶媒をスクイーズし、分離された溶媒は、ポンプの作用で混合器3-6に戻される。

【0048】シート状支持体1-3は、成形部4-0を出たのち、次の乾燥部5-0に送られる。この乾燥部5-0には熱風が供給され、1対の多孔ロール5-1、5-2を備え、シート状支持体1-3およびこれに塗布された混合溶媒は、この多孔ロール5-1、2-1の周間に沿って搬送される間に乾燥される。

【0049】この乾燥部5-0を出たのち、1対のプレスロール6-1、6-2からなる圧縮部6-0で圧縮され、シート状支持体1-3上に複合体組成物層が設けられた製品が得られる。

【0050】図15は、図14に示した工程に、アセチルセルロースからミクロフィブリルを製造する工程を組み合わせたものである。この工程においては、タンク3-1aにアセテートドープ、タンク3-2aに凝固液、タンク3-3aにアセトンがそれぞれ収容され、タンク3-1a、3-2aから取出されたアセテートドープおよび凝固液が、アスピレーター式等の適当なフィブリ化装置3-9に送られ、ここでフィブリ化が行われる。フィブリルは、混合器3-5aで間歇され、より細かいミクロフィブリル状となってスラリー化されたのち、混合器3-6aで、タンク3-3aからのアセトンと混合され、ついで次段のタンク(図示せず)でSAPと混合される。以下の工程は、図14に示した工程と同様である。

【0051】再び図14において、成形部4-0において、シート状支持体1-3に混合分散液を塗布する別の装置の例を図16に示す。図16において、符号4-4は、混合分散液を収容する上面開放の槽で示し、この槽4-4内に、周面の一部が混合分散液中に浸漬された状態で、水平な對を中心として回転可能な浸漬ロール4-5が配置されている。また1対のロール4-6および4-7が、それぞれ浸漬ロール4-5と平行な對を中心として回転可能に設けられている。一方のロール4-6は、浸漬ロール4-5の周面に圧接されているとともに、たとえば図17に示すように、多数のリング状の溝4-6aを周面に有しております。平坦な表面をもつて他のロール4-7との間のニップ間に、混合分散液を塗布すべきシート状支持体1-3が通過するようになされている。

【0052】槽4-4内に収容されている混合分散液は、その中の移動する浸漬ロール4-5の周面に自身の粘性で付着し、ついで溝付きのロール4-6を介してシート状支持体1-3に転写される。したがってシート状支持体1-3の表面には、図18に示すように、相互に平行な多数の帶状に混合分散液層4-8が形成されることになる。なおロール4-6に形成される凹凸のパターンは任意に設定することができ、このパターンに対応したパターンでシート状支持体1-3に混合分散液を塗布することが可能である。

【0053】本発明で得られる高吸水性複合体組成物を組み入れた吸収体製品の特徴、性能についても要約説明しておく。本発明の高吸水性複合体組成物を吸収体製品に用いると、まず第一に、使用前でも使用時でも、非吸水状態では極めて薄くコンパクトな構造を持ち、SAP粒子の強固に固定、安定化しているため、たとえ折り曲げや伸縮が働いても、SAP粒子が移動することはなく、SAPの脱落、構造の破壊も起こりにくい。

【0054】第二に、吸水時にはSAPが90%以上のバルプレス構造にもかわらず、ミクロフィブリルの親水性とその物理的性態の故に、吸収速度が早くしかもプロ

ッキングを起こさないことがある。

【0055】第三に、吸水後もフィブリルのネットワークによりゆるやかに膨潤ポリマーを把持し、脱落を防ぐことである。

【0056】第四に、使用後の廃棄時の特性である。本発明の吸収体は過剰の水に接した場合、静置状態では安定であるが、シェアをかけると直ちに離解する性質があるので、フラッシャブルな商品設計に適している。またセルロースミクロフィブリルはセルラーゼ活性が極めて高く、土中埋没により短時間で構造がバラバラになる。もしSAPとして生分解のあるアミノ酸系吸水性ポリマー等を組合せれば、理想的な環境適応型の吸収体の設計が可能になる。

【0057】

【実施例】以下に本発明の具体的な実施例を示す。

【0058】(実施例1)

*ミクロフィブリル分散液の調製

S-MFC(特種製紙(株)製)のグル状の3.0%水分散体を母液として、これにエチルアルコールとイオン交換水を加えて、エチルアルコール/水が70/30、S-MFC濃度がそれぞれ0.2%、0.5%、1%の3水準のミクロフィブリル分散液を用意した。

【0059】ミクロフィブリル/SAP共存分散液の調製

上記3水準のミクロフィブリル分散液50ccに、SAP(三洋化成(株)製、商品名「IM-6700」)の6.0～1.0メッシュ区分品を10g添加して、スラリー状のミクロフィブリル/SAP分散液を調製した。

【0060】この分散液の内訳は下記の通りである。

【0061】

【表1】

*

実験No.	エチルアルコール/水	S-MFC濃度(%)	S-MFC/SAP×100(%)
No.1	70/30	0.2	1.0
No.2	#	0.5	2.5
No.3	#	1.0	5.0

ミクロフィブリル/SAP複合シート材料の形成

上記分散液を搅拌しつつ、グラスフィルターを用いて、アスピレーター減圧により脱溶媒したのち、PP不織布上に掠げて、50°Cで減圧乾燥を行った。

【0062】乾燥後の複合体は大豆状の塊となった。こ※

※れをメッシュの細かい金網に包んで木槌で叩いて粉砕し、メッシュ区分4.0～6.0の部分を区分して吸水性テストを行った。

【0063】

【表2】

実験No.	粉碎状態
No.1	比較的簡単に粉碎できた
No.2	固くなり、粉碎するのが困難であった
No.3	小石状となり、しかも粒りをもち、粉碎は困難を極めた

この高吸水性複合体組成物の粉体は、顕微鏡観察によると、その表面がミクロフィブリルで覆われた、図5(a)および図5(b)のような構造を持っていた。

【0064】吸水性の評価

上記のメッシュ分画されたSAPを用いて、吸水スピード、ゲルブロックの状態、吸水量、保水量を調べた。吸★

★吸水スピードは、20ccの初期吸収時間を測定し、また吸水量および保水量については、過剰の生理食塩水中で30分間吸収処理後の状態で、JIS K-7223に準じて測定した。得られた結果は下表のとおりであった。

【0065】

【表3】

	Blank	No.1	No.2	No.3
生理食塩水吸収量 (g/g)	4.5	4.7	4.4	4.6
生理食塩水保水量 (g/g)	3.5	3.4	3.4	3.6
生理食塩水吸収スピード (秒)	15ccで 発生	5秒	10秒	30秒で一部 発生

上の結果からも明らかなように、S-MFCの添加によって、吸水性および保水性はほとんど変化しない。一方、実験No.1からNo.3とS-MFCの濃度が上がるにつれて、SAPの結合強度は増大するが、硬化するために取り扱いが難しくなり、また吸水スピードも低下するので、これらの性能が重要な用途においては、SAPに対するミクロフィブリルの添加比率(%)は5%以下が好ましい。

【0066】(実施例2)

ミクロフィブリル濃度と複合シート材料の特性
ミクロフィブリル分散液の調製

・パクテリヤセルローズ(BC)母液の調製
固形分濃度30%のBC(B.P.R.社製)をイオン交換水にミキサーを用いて約2時間搅拌溶解して、固形分濃度1.2%の母液を調製する。

・BCのエチルアルコール/水混合溶媒分散液の調製*

*所定量の母液をとり、それにエチルアルコール、イオン交換水を加えて、0.02%~0.80%のBC分散液を調製した。

【0067】ミクロフィブリル/SAP共存分散液の調製

0.02%~0.8%のBC分散液50ccにSAP(三堀化学DIAWETUS-45)を5g添加してBC/SAP分散液を調製した。この分散液よりBC濃度が低い場合にはSAPの沈殿を生ずるが、濃度が高くなると安定化する。系の条件を合わせるために搅拌子を搅拌しつつ、系の安定を維持した。

【0068】得られたBC/SAP共存分散液の内訳は下記の通りである。

【0069】

【表4】

実験No.	エチルアルコール/水	BC濃度(%)	BC/SAP×100(%)
No.11	70/30	0.02	0.2
No.12	#	0.05	0.5
No.13	#	0.10	1.0
No.14	#	0.20	2.0
No.15	#	0.40	4.0
No.16	#	0.80	8.0
Blank	#	0	0

※BCの濃度による複合シート材料の性能評価を、評価法によって示された方法に従って行った結果、下表のような結果が得られた。

40 【0071】これらの結果から、BCの添加量の上昇につれて表面強度が急激に増加することがわかった。しかしそれによってシートの剛軟度も大きくなる。従って用途に応じて添加量を適切に選択する必要がある。

【0072】

【表5】

ミクロフィブリル/SAP複合シート材料の形成

上記分散液を減圧装置に連結されたバッファーフード(内径11cm)に汎紙、基材不織布(二村化学製TCF403、見掛け比重0.7g/cm³)を重ね、その基材不織布上に20ccの粘稠な分散液を素早く注ぎ、減圧により脱溶媒したのち、熱風乾燥させて複合シートとした。

【0070】複合シート材料の性能比較

*

実験No.	11	12	13	14	15	16	Blank
BC/SAP比(%)	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0	0
厚さ (mm)	0.60	0.60	0.55	0.56	0.58	0.57	0.55
重さ (g/m ²)	126	131	128	126	135	130	135
付着SAP+BC (g/m ²)	88	93	90	88	97	92	97
見掛け比重 (g/cm ³)	0.22	0.24	0.24	0.24	0.25	0.24	0.28
剛軟性 (mm)	85	78	68	40	25	15	85
セロテープによる 180° ピーリングテスト	2級	3級	3級	4級	5級	5級	1級

以下に、上表の評価項目の評価方法を示す。

厚さ (mm) : 厚み計 (JIS D 7407) で測定

重さ (g) : 電子上皿天秤で1 100 mm²の基材と共に測定し、付着させたSAP+BC (ペイnder) 質は基材の重量を差し引いて算出し、m²当りの量で表示した。

見掛け比重 (g/cm³) : 厚さ及び基材と付着させたSAP+BCの重量から算出した。

剛柔性 (mm) : 110 mm×20 mmのサンプルを、図19、図20に示す方法で測定した。サンプルSの一端をステンレス製のメジャーMの先端に直角に置き、自重で垂れ下った位置 (α mm) のメジャーの目盛を読み取って剛柔性とした。
SAPの結合安定性の評価 (セロテープによる180° ピーリングテスト)

サンプルに15 mm巾のニチバン製のセロテープをはり接着面を15 mm×10 mmとし、上から軽くフランネルで押さえて後、1 kg/cm²の荷重を10分間かかる。除重後手でサンプルから180° ピーリングの状態でセロテープをはがし、セロテープに付着しているSAPの付着状態をSAPの付着面積 (%) を測定してMF (ミクロファイバー) の結合安定度を評価した。判定の*

(1) ミクロファイブル : S-MFC (特種製紙社製)

(2) SAP : 1M-4000 (ヘキストセラニーズ社製)

(3) 混合溶媒 : アセトン／水系

(4) 塗工成分組成 : 成分 重量構成比

S-MFC 0.4

SAP 30.0

アセトン 48.8

水 20.8

(5) シート状支持体

2層構成スルエーサーマルボンドウエブ40 g/m²、目掛比重0.06の

不織布で下記の構成を持ったものを用いた。

* 基準を図21に示す。

複合体の吸水量、保水量の評価

上記複合体について、充分な量の生理食塩水に30分間浸漬後、JIS K-7223に準じて吸水量、保水量を測定し、その値をSAP含有量に換算したところ、下表のような結果が得られた。

【0073】

【表6】

実験No.	吸水量 (倍)	保水量 (倍)
使用SAP	45	37
No.12	44	36
No.13	46	38
No.14	48	36

(実施例5) 連續塗工実験

図16に示した塗布装置を備えた、図14に示す製造装置を用いて、高吸水性複合体組成物を製造した。使用材料は下記の通りである。

／PE/PET (2dx45mm(30%)) の混合ウエブ
下層：PE/PET (2dx45mm) の単独ウエブ

上記シート状支持体13を1.0m/m inの速度で走行させながら、その上層表面上に上記(4)の成分の混合分散液を巾5mmの間隔をおきながら約1.0mm巾で連続塗工した。その後、ロールで圧縮して溶媒を除去した後、熱風乾燥した。

【0075】得られたシート状高吸水性複合体組成物は下記のような特性を持っていた。

【0076】
目付 : 195g/m²
SAP量 : 150g/m²
剛軟度 : たて ; 20mm
よこ ; 75mm
表面強度 : 5級 (180° リングテ스트)

なお、得られた高吸水体の保水量をJIS K-7223に基づいて測定した。その結果、SAP1g当たり40.2gの保水量を示し、Blankとほぼ同等な数値を示した。

【0077】(実施例4)市販の一般的な超薄型紙オムツをプランクとし、このオムツからティッシュを含む吸収体部分を取り除き、代わりに本発明の高吸水性複合体組成物を備えた吸収体を組み込んでサンプルを作成し *

*た。

【0078】このサンプルに組み込んだ吸収体は、下記の手順で作成された。まず上記の実施例4で得られた複合シートを図2-2に示す形状および寸法で切り取った。一方、約90.0g/cm²のティッシュ付きパルプマットを準備し、これに家庭用アイロン用のハンドスプレーにより2~3g/cm²になるように水滴を吹き付け、その上に、上記の寸法で切り取った吸収体を重ね合わせ、140~150°Cのアイロンで加圧フレスした。

【0079】同一のサンプルを5個用意し、各サンプルについて、吸収量、保水量およびリウェットを測定した。吸収量および保水量は、JIS K-7223に基づいて測定した。またリウェットは、サンプルに生理食塩水1.20ccを5分間隔で3回注ぎ、1回目、2回目、3回目の各々について、1.2~5kg/gの吸収体面積の加圧下でリウェット量を測定することにより行わいた。

【0080】上記の試験結果をまとめて下表に示す。なお測定値は、5サンプルの平均値で示す。

【0081】
【表7】

測定項目	プランク	本発明サンプル
吸 厚み	3.2mm	1.5mm
吸 全吸収体重量	26.0g/p	17.5g/p
吸 体 フラップバルブ	11.8g/p	6.1g/p
吸 構 成 ティッシュ	4.0g/p	0.5g/p
SAP	10.2g/p	10.9g/p
吸 吸収量	665g	577g
吸 保水量	420g	425g
吸 リウェット 性 能	1回目(120cc) 2回目(240cc) 3回目(360cc)	0.6g 0.8g 3.9g
	0.4g 0.9g 2.2g	

上の表から、本発明の高吸水性複合体組成物を用いて構成された吸収体を組み込んだサンプルは、市販のオムツと比較して、重量が約70%、厚みは1/2以下であるにもかかわらず、吸収性能は同等もしくはそれ以上であることが分かる。

【0082】

【発明の効果】以上に説明したように本発明による複合体組成物は、水膨潤性固形状を種々の形態、たとえば粉末状、粒子状、ペレット状、シート状もしくは任意の形狀の三次元構造物等の形態に形成することができる。また、その吸収性を向上させるとともに、利用の範囲を広げること

40※拡大する。また特に、大量生産により容易に安価に入手できる粒子状のSAPを利用し、これをミクロフィブリルのネットワーク構造で安定に保持した場合には、粒子状のまま使用することはもちろん、任意の形態の吸収体を容易に構成することが可能になる。とくにシート状に構成した場合には、きわめて大きい吸水容量を有しながら、その厚さを薄くすることができ、幼児用および成人用オムツ、生理用ナプキン等の吸収体製品全体の厚さを極限まで減少させることができる。また複合体組成物を、別のシート状支持体に支持させた場合には、優れた吸収性を有するシート材料として、広範な用途に利用可

能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】溶媒中のミクロフィブリル濃度と粘度との関係を示すグラフ。

【図2】セルローズからミクロフィブリルを得る過程を示す説明図。

【図3】混合溶媒中のアセトン濃度とSAPの吸収率との関係を示すグラフ。

【図4】スラリー状の分散液から種々の複合体組成物を形成する概念を示す説明図。

【図5】本発明の第1の実施態様例による複合体組成物の形態を示す断面図で、(a)は粒子状のもの、(b)はフレーク状のものを示す。

【図6】本発明の第2の実施態様例による複合体組成物からなるシート材料を示し、(a)は概略的縦断面図、(b)はその顕微鏡写真をスケッチした説明図。

【図7】本発明の第3の実施態様例による複合体組成物からなる他のシート材料を示し、(a)は概略的縦断面図、(b)はその顕微鏡写真をスケッチした説明図。

【図8】本発明の第4の実施態様例による複合体組成物シート材料の概略的縦断面図。

【図9】本発明の第5の実施態様例による複合体組成物シート材料の縦断面図。

【図10】本発明の第6の実施態様例による複合体組成物シート材料の縦断面図。

【図11】本発明の第7の実施態様例による複合体組成物シート材料の縦断面図。

【図12】本発明の第8の実施態様例による複合体組成物シート材料の縦断面図。

【図13】本発明の第9の実施態様例による複合体組成物シート材料の縦断面図。

【図14】本発明の方法にしたがって複合体組成物シート材料を製造する装置の概略的縦断面図。

【図15】図14の装置の変形例を示す概略的縦断面図。

【図16】図14に示した装置に使用される他の捲り装置を示す概略的縦断面図。

【図17】図16の装置に使用された溝付きロールの平

面図。

【図18】図16、図17に示した装置で混合溶媒層が塗布されたシート状支持体の横断面図。

【図19】剛柔性(m m)を測定する方法を示す説明図。

【図20】図19のA-Aに沿った断面図。

【図21】SAPの結合安定性的判定基準を示すチャート図。

【図22】本発明の実施例4でサンプルに組み込むために用意された複合吸収体シートを示す平面図。

【符号の説明】

1.0 複合体組成物層

1.1 ミクロフィブリル

1.2 SAP粒子

1.3 シート状支持体

1.4 不織布

1.5 結合部

1.6 チャンネル

2.1 液体不透過性シート

2.2 複合体組成物シート材料

2.3 結合部

2.4 チャンネル

3.1~3.4 タンク

3.5~3.7 混合器

4.0 成形部

4.1 ベルトコンベア

4.2 ノズル

4.3 ロールプレス

4.4 槽

4.5 浸漬ロール

4.6, 4.7 ロール

4.8 溝

4.9 混合溶媒層

5.0 乾燥部

5.1, 5.2 加熱ロール

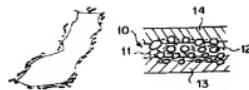
6.0 圧縮部

6.1, 6.2 プレスロール

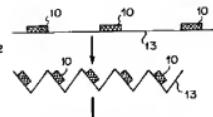
【図5】



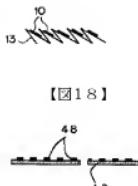
【図8】



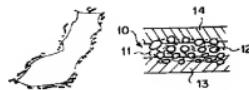
【図9】



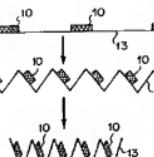
【図10】



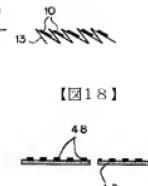
【図14】



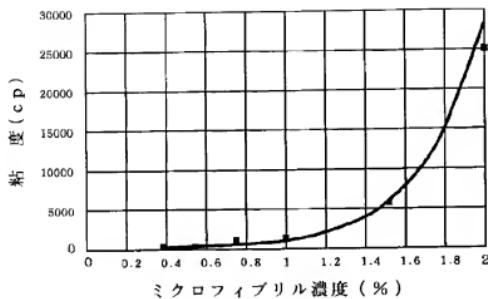
【図16】



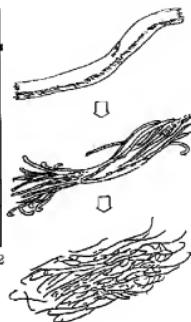
【図18】



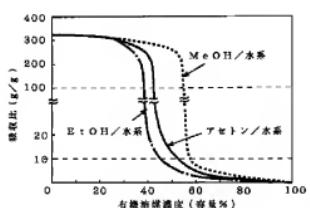
【図1】



【図2】



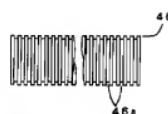
【図3】



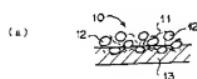
【図6】



【図17】



【図7】



【図11】



【図19】



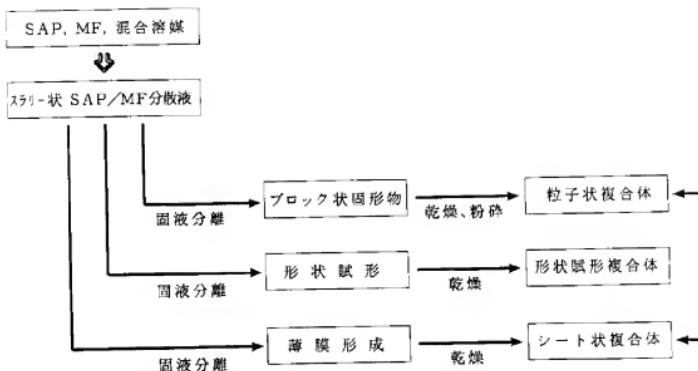
(b)



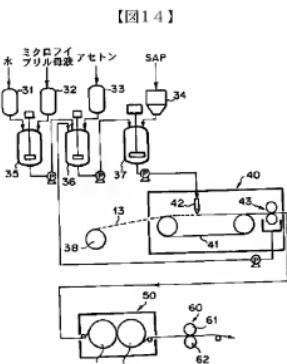
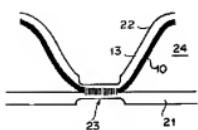
【図12】



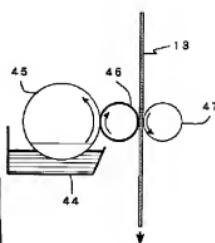
【図4】



【図13】



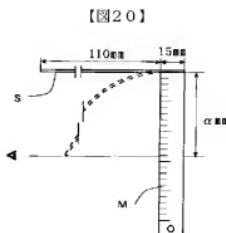
【図16】



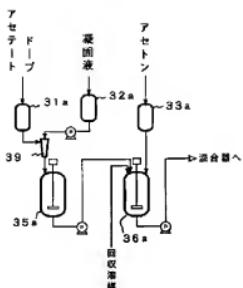
【図21】

判定の基準

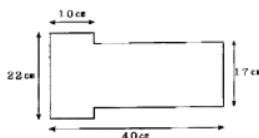
粒度範囲	1	2	3	4	5
初期回数(%)	80~100	30~60	10~20	5~1	0(初期なし)
グレード	1級	2級	3級	4級	5級



【図15】



【図22】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

//(C08L 1/00
101:14)

識別記号

F I